



TITLE:

1998年度後期 基礎物理学研究所研究会「非平衡非定常ダイナミクスの解明-新しい化学反応論を目指して-」

AUTHOR(S):

CITATION:

1998年度後期 基礎物理学研究所研究会「非平衡非定常ダイナミクスの解明-新しい化学反応論を目指して-」. 物性研究 1999, 73(1): 1-5

ISSUE DATE:

1999-10-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96728>

RIGHT:

研究会報告

1998 年度後期 基礎物理学研究所研究会

「非平衡非定常ダイナミクスの解明 —新しい化学反応論を目指して—」

(1999 年 8 月 17 日受理)

序文に代えて (研究会提案書より加筆訂正)

I. 反応過程を理解する新たな枠組の必要性

近年、レーザーや分子線技術の大きな進展にともなって、化学反応のダイナミクスに対する実験的な研究が盛んとなっている。そこでは、気相あるいは溶液中における、励起分子のエネルギー緩和・再分配の動的なメカニズムに関して、ピコ秒からさらにフェムト秒の時間スケールでの知見が得られつつある。特に重要な結果として、有機反応や生化学反応における光励起後の振動エネルギー移動の初期過程において、非熱平衡分布が観測されたという以下の報告がある。

- (1) 溶液中における S1 trans-スチルベンの分子内振動エネルギー移動に関する非熱平衡分布のアンチストークスラマンスペクトルによる観測 (Jean ら、田隅ら)
- (2) レーザー光で誘起される溶液内での発熱現象の観測 (寺嶋ら)
- (3) 生体内反応において現れる緩和過程の直接観測 (北川ら)

これらはいずれも、溶液中、あるいは生体内分子等の微小領域で起こる短時間スケールの化学現象を対象に、「化学反応の過渡的状态で生起するエネルギー移動に関する時間分解解析」を行なったものであり、反応のメカニズムについて重要な実験的情報を提供している。特に溶液化学反応には、多数個の分子集団を考慮しなければならないことから来る統計性や非平衡性のため、簡単なモデル理論では汲み尽くせない未知の問題が潜んでいる。

こうした現状に対して、従来、反応過程を理解する枠組を提供して来たのは、

- (1) 遷移状態理論、

あるいは

- (2) クラマースーグロートーハインズ理論

である。そこでは、「反応座標以外の自由度は熱浴として扱える」という基本的な前提が存在する。しかし、上述の実験的研究が示しているのは、この前提を疑う必要性である。実際、分子内・分子間エネルギー再分配において、エルゴード性の破れ、即ち、特定の

モード間でエネルギーが受け渡される現象が観測され、このような現象の解析では“伝統的な意味での”「温度」という概念を使えないのではないか等の議論がなされている。また、反応座標とそれ以外の(従来熱浴とされて来た)自由度のエネルギーの受渡しにおいて、反応座標以外の自由度が熱平衡に緩和するよりも速く反応が進行する可能性も示唆されている。このように、実験的研究の進展そのものが、反応過程を理解するための新たな枠組を必要としているのである。

II. 非定常力学系としての非平衡分子集団の理解

従来の統計的反応論を越えようとする時、可能な方法論の一つは、カオスに代表される力学系の研究である。実際、力学から統計力学への移行という問題は、カオスの研究主題の一つである。しかし、化学反応において「力学から統計力学への移行」と言う時、見逃されがちな点の一つがある。それは、分子がヘテロな存在である点である。

分子のダイナミクスの特徴として、電子・軽い原子の運動から、重い原子・原子団の運動、さらに分子の回転や変形・ひずみ、分子集団・クラスターの運動等、異なる時間スケールを持った複数の自由度が関与することが挙げられる。このような分子ダイナミクスにおける、大きく異なる時間スケールを持つ自由度間には、エネルギーの受渡しにボトルネックが存在し、自由度間の熱平衡が容易には達成されないことが予想される。これが、化学反応において非平衡性・非定常性が重要となり得る理由である。このようなボトルネックを力学系の立場から考える時、多自由度ハミルトン系のカオスにおけるアーノルド拡散の研究、あるいは、そこでの量子古典対応の研究が手がかりを提供する可能性がある。このように、多自由度力学系の研究は、

- (1) 分子内・分子間の運動モードの間で、どのようにエネルギーの受渡しが起きているか、
- (2) モード間のエネルギー受渡し・再分配のメカニズムが、化学反応の選択性・統計性とどのように関わって来るのか、
- (3) 化学反応の進行を記述する反応座標を、分子・分子集団を成す自由度からどのように構成するか、そもそも化学反応を、少数の反応座標で記述するという方法はどこまで有効なのか、

など、化学反応論の根本問題を理解するための基本的な枠組の建設に深く関わっている。

化学反応論と力学系の関わりを考えると、従来の力学系の枠組自身も変わっていく必要がある。なぜなら、溶液中の化学反応を考えると、自由度が固定されている、従来の「力学系」の枠組は狭すぎるとも考えられるからである。従って、本研究会では、従来の多自由度力学系からさらに、(必ずしも平衡状態にあるとは限らない)外界と相互作用をしている力学系、あるいは、外界と系の境界そのものが動的に変動する「開放非定常系としての力学系」と言う方向をも目指して行きたいと考えている。

III. 本研究会の位置付け

従来、物理学と化学は、あたかも別のコミュニティであるかのように、ともすれば相互の交流は少なかった。しかし近年、この傾向は少しずつ改善され、研究者レベルでの研究協力が始まっている。とりわけ活発な共同研究が進みつつある研究領域の一つが、「化学反応の動力学」と「力学系」の境界領域である。この新しい境界分野が「基礎物理学」としての新しい可能性を秘めているという重要性を考えると、わが国の物理学の殿堂である基礎物理学研究所において、化学反応と力学系の双方にまたがる本研究会「非平衡非定常ダイナミクスの解明―新しい化学反応論を目指して―」を開催できたことは、この分野の進展にとって大きな契機となったものと確信している。

将来、この新しい研究分野を一層実りあるものとしていくために、今後、本研究会を契機に、単なる異分野間の交流や勉強会ではなく、「非平衡非定常ダイナミクスとしての化学反応論の枠組の建設」を目指した、化学の実験家と理論家、それに物理の力学系や物性基礎の研究者を交えた活気のある討論の場を様々な形で開いていけたらと考えている。その中から、現在までの実験的理論的問題点や現状の把握・検討を行い、新たな課題の設定や今後の研究の方向性の探索を通して、将来の具体的な成果達成に向けた手がかりを掴み、最終的に、「化学反応を通して、非線形性・非平衡性・非定常性がいかに現れるのか」を再考することから、分子集団のもつ特質を力学系や統計力学的問題として捉えることにより、最終的に新しい化学反応理論の創造に結びつける」という最終目標を達成したいと考えている。

世話人 長岡正隆・戸田幹人
関本謙・寺嶋正秀
岡本裕巳・武末真二
清水寧

研究会プログラム

: 第一日 : 12 月 15 日 (火)

Session I (座長 : 戸田幹人)

13:30-15:30 長岡正隆 (名古屋大学):

化学反応エネルギー移動と分子論的熱移動の非平衡性

16:00-18:00 岡本裕巳 (東京大学):

分子内振動から分子内・分子間自由度への超高速なエネルギーの流れ
ーピコ秒振動分光法による研究ー

: 第二日 : 12 月 16 日 (水)

Session II (座長: 岡本裕巳)

09:00-10:30 岩田耕一 (東京大学):

時間分解分光法でみた溶液中の化学反応

11:00-12:30 水谷泰久 (分子科学研究所):

液相中で分子はどのように冷えていくか
ー金属ポルフィリンの振動エネルギー緩和ー

Session III (座長: 清水寧)

13:30-15:30 小西哲朗 (名古屋大学):

高次元ハミルトン系の位相空間構造

16:00-17:30 首藤啓 (東京都立大学) 斉藤真司 (名古屋大学) :

内部自由度をもつハミルトン系における遅い緩和の起源

18:00-21:00 (懇親会)

： 第三日： 12 月 17 日 (木)

Session IV (座長: 首藤啓)

09:00-11:00 北原和夫 (国際キリスト教大学):
非平衡熱力学の基本的問題

11:30-13:00 高塚和夫 (東京大学):
多チャンネルの化学反応とその複雑さの起源

Session V (座長: 小西哲朗)

14:00-16:00 松本充弘 (京都大学):
核生成とその周辺

16:30-18:00 戸田幹人 (京都大学):
高励起振動状態の分子におけるアーノルド拡散

： 第四日： 12 月 18 日 (金)

Session VI (座長: 関本謙)

09:00-11:00 寺嶋正秀 (京都大学):
溶液内での電子励起エネルギーの熱化過程

11:30-13:00 武末真二 (京都大学):
熱伝導の量子論

Session VII (座長: 長岡正隆)

14:00-15:30 伊吹和泰 (同志社大学):
拡散律速反応のダイナミクスに対するスモルコフスキー理論の改良”

16:00-17:30 関本謙 (京都大学):
揺らぎ世界のエネルギー論

17:30-18:00 本堂毅 (東北大学):
コメント